

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PRODUCTION OF FLUORINE-CONTAINING ION EXCHANGE MEMBRANE

**Patent number:** JP62131038  
**Publication date:** 1987-06-13  
**Inventor:** MIZUTANI YUKIO; others: 01  
**Applicant:** TOKUYAMA SODA CO LTD  
**Classification:**  
- international: C08J5/22  
- european:  
**Application number:** JP19850270741 19851203  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP62131038

**PURPOSE:**To obtain the titled ion exchange membrane excellent in mechanical strength and electrolytic performance, by impregnating a specified support with a fluorine-containing vinyl compound containing (a functional group convertible into) an ion exchange group and a fluorine-containing divinyl compound and polymerizing the monomers.

**CONSTITUTION:**A support (A) is obtained by laminating at least one fabric selected from among woven, knitted and nonwoven fabrics (e.g., plain weave of tetrafluoroethylene) with a porous membrane which is in the form of a sheet having a pore diameter of 0.001-20 $\mu$ m, a porosity of 10-98% and a thickness of 10-500 $\mu$ m. Separately, a mixture (B) is obtained by mixing a monomer mixture of 30wt% or above fluorine-containing divinyl compound with a fluorine-containing vinyl compound having (a functional group convertible into) an ion exchange group with 0.1-10wt%, based on monomer, polymerization initiator and, optionally, a solvent, a polymer and a fine powder. Component B is infiltrated into component A and polymerized at -10-150 deg.C and a pressure of -70 mmHg-20kg/cm<sup>2</sup> in the presence of an inert gas.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-131038

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 J 5/22

識別記号

CEW

庁内整理番号

8115-4F

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 含フッ素系イオン交換膜の製造方法

⑮ 特 願 昭60-270741

⑯ 出 願 昭60(1985)12月3日

⑰ 発 明 者 水 谷 幸 雄 東京都世田谷区等々力5-20-25

⑱ 発 明 者 高 田 邦 章 徳山市築港町10-25-506

⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社 徳山市御影町1番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

含フッ素系イオン交換膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 含フッ素系樹脂の多孔膜に織物、編物または不織布の一種以上を積層した構造の支持材に、イオン交換基またはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素系ビニル化合物と含フッ素系ジビニル化合物とを含ませさせて重合し、必要によりイオン交換基を導入することとを特徴とする含フッ素系イオン交換膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はイオン交換膜の製造方法に関し、詳しくは特に塩化アルカリの電解用隔膜として有用な機械的強度及び電解性能を改良した含フッ素系樹脂のイオン交換膜の製造方法に関する。

(従来の技術およびその問題点)

一般に炭化水素系のイオン交換膜は、耐薬品性、耐熱性に乏しいため、例えば塩化アルカリ電解の

様な酸化性雰囲気の苛酷な条件下における隔膜として使用できない。これに対して、耐酸化性を有するイオン交換膜としては、パーフルオロスルホン酸型、パーフルオロカルボン酸型など含フッ素系樹脂のイオン交換膜が知られている。しかしながら、これら含フッ素系イオン交換膜は非架橋性であるため、例えば該樹脂膜が使用中に膨潤収縮により寸法変化を起こし易く、ひいては経時的に膜性能の低下を招く問題がある。

したがって、共有結合性の架橋構造を有し且つ含フッ素系樹脂のイオン交換膜の開発が望まれる。しかしながら、一般に含フッ素系の重合可能なビニル化合物はテトラフルオロエチレンに示されるように沸点が低く、共重合性が悪い等の問題と共に、また含フッ素ポリビニル化合物との架橋構造を有する重合体から押出成形などの方法で膜状物を製造することも困難である。

(発明が解決しようとする問題点)

このような種々の観点から、特にパーフルオロ系のポリビニル化合物が重合可能なペンダントの

二重結合を有し且つ適度の粘性を有する部分重合物を与える点に留意し、イオン交換基を有する含フッ素系ビニル化合物と含フッ素系ポリビニル化合物とから特定の粘性に調整した部分重合物を多孔性基材に付着せしめたのち重合することによって、耐酸化性、耐熱性を有し且つ性能の低下が少ないイオン交換膜の製造方法が提案されている（特公昭60-31862号）。この特公昭60-31862号の製法により得られるイオン交換膜は、含フッ素系の繊維からなる織布あるいは含フッ素系の多孔膜等の多孔性基材に、イオン交換基を有する含フッ素系ビニル化合物と含フッ素系ポリビニル化合物からラジカル重合により特定の粘度に調整した部分重合物を多孔性基材に付着せしめた後、重合を完結する方法である。しかしながら、含フッ素系の多孔膜を基材として使用した場合には、得られるイオン交換膜において多孔膜と樹脂との接着性および膜の柔軟性は良好で且つ秀れた電解性能を示すが、機械的性能、特に引裂強度が弱い。一方、フッ素系の織物のみを基材として

使用した時には、得られるイオン交換膜において引裂強度等の機械的性能は良好であるが、アルカリ電解時に生成する水酸化アルカリ中の塩化アルカリの濃度が高い等の問題点がある。さらに、部分重合物を得る又は部分重合物を含む溶液を多孔性基材に付着させ重合を完結させる、という二段階の重合工程であり操作が複雑である。

（問題点を解決するための手段）

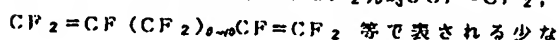
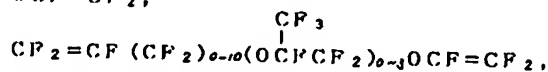
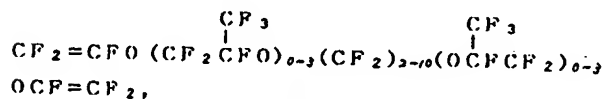
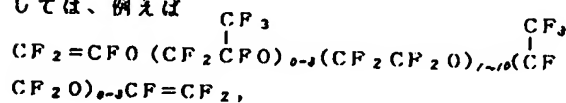
本発明者らは上記に鑑み、含フッ素系架橋イオン交換膜の機械的性質及び電解性能を向上させる方法について鋭意研究の結果、含フッ素系の多孔膜に織物、編物、不織布の一種以上を積層した構造の支持材に含フッ素系ビニル化合物と含フッ素系ジビニル化合物を含浸させ重合させ、必要によりイオン交換基を導入したところ、意外にも容易な手段で、機械的強度及び電解性能が改良された含フッ素系架橋イオン交換膜が得られることを見出し本発明を提供するに至ったものである。

具体的には、本発明は含フッ素系樹脂からなる多孔膜に織物、編物、不織布の一種以上を積層し

た構造の支持材に、少なくとも含フッ素系ジビニル化合物とイオン交換基あるいはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素系ビニル化合物と重合開始剤とからなる混合物を保持させた後、一定条件下で重合させることによって一工程で含フッ素系樹脂の多孔膜と織物、編物あるいは不織布を緊密に接着することが可能となり、さらに必要によりイオン交換基を導入することによって機械的強度及び電解性能が改良された含フッ素系架橋イオン交換膜を得る方法である。

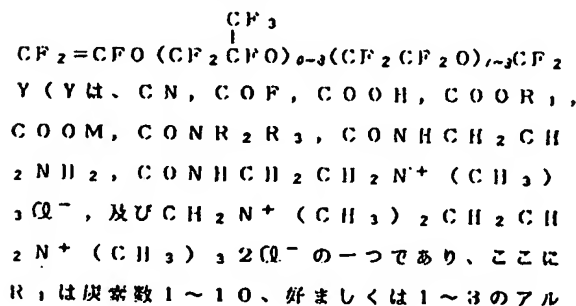
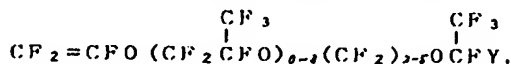
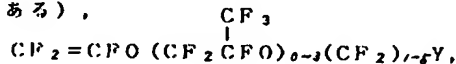
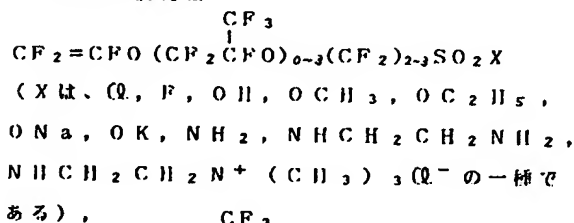
以下、本発明について詳しく説明する。

本発明を構成する含フッ素系ジビニル化合物としては、例えば



くとも一種の化合物である。

また、イオン交換基もしくはイオン交換基に転換しうる官能基を有する含フッ素系ビニル化合物としては、例えば



定条件下で重合させ、しかる後に例題材から膜状重合体を取り出すことによって、支持材で補強された母体含フッ素架橋イオン交換膜を得ることが出来る。次いで、必要によりイオン交換基を導入するため、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 等のアルカリ溶液を用いて加水分解処理を行うことによって陽イオン交換膜が得られる。あるいはまた、スルホンハライド基、カルボニルハライド基をエチレンジアミン等のポリアミンで処理することによって陰イオン交換基に転換し、陰イオン交換膜あるいはバイポーラー膜とすることもできる。あるいは、スルホンハライド基を有する共重合体に対し酸化剤あるいは還元剤を作用させて、あるいはスルホン酸基を $\text{NO}_2$ と $\text{NO}$ ガス存在下で紫外線照射することによって樹脂の一部または全てをカルボン酸基に転換することができる。

以上に述べた方法によって得られたイオン交換膜に対し、膜表面を研削、粗面化することもできる。また、 $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ -ポリテトラフルオロエチレン等からなる離膜、 $\text{RuO}_2$ - $\text{In}_2$

ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーポリテトラフルオロエチレン等からなる離膜、金属の蒸着膜等を片面あるいは両面に接合することができる。

本発明の架橋構造を有するイオン交換膜は、耐熱性、耐腐食性、寸法安定性、機械的強度に秀れた性質を有するので、種々の分野に応用することが可能である。例えば、電解還元、燃料電池、水電解、パーエッポレーション、気体分離、逆浸透、拡散透析、電気透析、限外濾過等の隔膜として、特に塩化アルカリの電解隔膜として使用することができる。

#### (効果)

本発明の支持材を有する含フッ素系架橋イオン交換膜は、従来のテトラフルオロエチレンを主成分として製造されたイオン交換膜よりも秀れた電気化学的性質と機械的性質を有し、また $\text{NaOH}$ 水溶液、 $\text{KOH}$ 水溶液、アルコール、水、フッ素系溶媒中における寸法変化が小さい。従って、本発明の支持材を有するイオン交換膜は高いイオン

伝導性、選択透過性及び機械的強度の特質を有するため、特にアルカリ塩水溶液の電解用隔膜として極めて有用である。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例について、更に具体的に説明するが、かかる説明によって本発明が何ら限定されるものではない。

#### 実施例 1

$\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3)_3$ . 5重電部、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COCF} = \text{CF}_2)_6$ . 5重電部、および $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO})_2\text{O}$ . 4重電部からなるモノマー混合液を低温、減圧下で窒素置換した後、ポリテトラフルオロエチレン製の厚さ $50\mu$ の多孔膜と $400$ デニールのテトラフルオロエチレン製の糸をタテ、ヨコともインチあたり $50$ 本づつ織った平織布を積層した支持材に流延することによってモノマー混合液を含浸させ、両側をガラス板で覆い、窒素中で $20^\circ\text{C}$ で2日間重合した。更に得られた重合体を、 $20\%$   $\text{NaOH}$ からなる加水分解

溶液で $90^\circ\text{C}$ 、16時間処理することによって、カルボン酸ナトリウム型の陽イオン交換膜を得た。この陽イオン交換膜の多孔膜側を陰極側に向けて、2室型電解槽(有効面積: $50\text{cm}^2$ 、陰極:酸化ルテニウム被覆チタン電極、陰極:鉄、膜と陰極の距離: $4\text{mm}$ 、膜と陽極は密着、電解温度: $90^\circ\text{C}$ 、電流密度: $30\text{A/dm}^2$ )を使用して、陽極室に $5\text{N-NaCl}$ 水溶液、陰極室に水を供給し、 $30\%$ の水酸化ナトリウム溶液を製造した。その結果、槽電圧は $3.40\text{V}$ 、電流効率は $97\%$ 、 $\text{NaOH}$ 中の $\text{NaCl}$ 濃度は $50\text{ppm}$ であった。なお、電解中にポリテトラフルオロエチレン製の多孔膜と平織布が剝離することはなかった。ミューレン形法による膜の破裂強度は $15\text{kg/cm}^2$ であった。膜の引裂強度はポリテトラフルオロエチレンの平織布と同じ強度を示した。

#### 比較例 1

実施例1と同様にして、多孔膜を使用せず、ポリテトラフルオロエチレン製の平織布のみを支持材として膜を合成し破裂強度を測定したところ1

2 kg/cm<sup>2</sup> であった。実施例 1 の方法で電解したところ、槽電圧は 3.33 V、電流効率は 90%、NaOH 中の NaCl 濃度は 2000 ppm であった。

### 比較例 2

実施例 1 と同様にして、ポリテトラフルオロエチレン製の多孔膜のみを支持材として膜を合成した。破裂強度は  $4 \text{ kg/cm}^2$  であったが、引裂強度は実施例 1 の膜と比較して弱かった。実施例 1 の方法で電解したところ、槽電圧は  $3.38 \text{ V}$ 、電流効率は  $94\%$ 、 $\text{NaOH}$  中の  $\text{NaCl}$  濃度は  $200 \text{ ppm}$  であった。

### 实施例 2

実施例 2

$\text{CF}_3$   
|  
 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} \text{CF}_2 \text{CF} \text{O} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{SO}$   
 $2 \text{F}$  4 重塩部、 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{OC}$   
 $\text{F} = \text{CF}_2$  6 重塩部および  $(\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2$   
 $\text{COO})_2 \text{O}$ 、3 重塩部からなるモノマー混合液  
を、100 デニールのポリテトラフルオロエチレ  
ン—パーフルオロアルキルビニルエーテル製の糸  
をタテ、ヨコともインチあたり 70 本づつ織った

の不織布の両側に、ポリテトラフルオロエチレン製の平均孔径  $0.6 \mu$ 、厚さ  $25 \mu$  の多孔膜を積層した構造の支持材に、

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{CF}_2 = \text{CF} \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{COO} \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

4重量部、 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{OCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{OCF} = \text{CF}_2$  6重量部および  $(\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{COO})_2 \text{O}$  4重量部からなるモノマー混合液を浸漬した後、ポリエステルからなる剥離フィルムで両面を挟み、窒素中で15℃で3日間重合した。重合後、剥離フィルムから重合物を取り出し実施例1の方法で加水分解し、電解に供した。その結果、槽電圧3.45V、電流効率96%、NaOH中のNaCl濃度は40ppmであった。なお、この膜の破裂強度は1kg/cm<sup>2</sup>であった。

### 实施例 4

ポリテトラフルオロエチレン製多孔膜（平均孔径 $5\mu$ ，膜厚 $90\mu$ ）にポリテトラフルオロエチレン製の織物（100デニールの糸を縦・横とも

平織布に塗布し、両側をポリテトラフルオロエチレン製の剝離フィルムに挟んで窒素中で20℃で2日間重合した。重合後、剝離フィルムより膜状重合物を取り出し、ポリテトラフルオロエチレン製の平均孔径10μ、厚み100μの多孔膜上に重ね合せ積層構造を有する支持材を作った。他方、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2COOCH_3$  4重量部、 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF=CF_2$  6重量部および $(CF_3CF_2CF_2COO)_2O$ 、3重量部からなるモノマー混合液に該積層構造を有する支持材を浸漬し十分含浸させた後、ポリテトラフルオロエチレン製の剝離フィルムに挟んで窒素中で25℃で2日間重合した。重合後、剝離フィルムより重合物を取り出し実施例1の方法で加水分解し電解したところ、槽電圧は3.31V、電流効率は95%、NaOH中のNaCl濃度は50ppmであった。破裂強度は10kg/cm<sup>2</sup>であり引裂強度も大であった。

### 实施例 3

ポリテトラフルオロエチレン製の厚み0.2mm

1インチ当り50本ずつ織った平織布)を重ね合わせるによって多孔膜と織布を積層した構造の支持材を作り、それをガラス板上に乗せた後、

$\text{CF}_3$   
|  
 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} \text{CF}_2 \text{CF} \text{O} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{SO}_2$   
 $\text{F}_4$  重量部および  $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O}$   
 $\text{CF} = \text{CF}_2$  6 重量部,  $(\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{C}$   
 $\text{O})_2 \text{O}$  . 3 重量部からなる混合溶液を該支持  
材上に流延し、その上をガラス板で覆った後、オ  
ートクレーブに入れ、15℃で2日間、窒素雰囲気  
下で重合した。重合後、ガラス板から重合物を  
取り出し、10% NaOH からなる加水分解溶液  
で90℃、16時間処理することによって、スル  
ホン酸ナトリウム型の陽イオン交換膜を得た。こ  
の膜を脱水乾燥し、これを5塩化リン1部とオキ  
シ塩化リン3部からなる浴中で130℃24時間  
反応し、反応後4塩化炭素で洗浄した。この様  
にして得られたスルホニルクロライド基を有する膜  
2枚をポリテトラフルオロエチレン製パッキン  
を使用して重ね合せ、さらにステンレス製の枠にボ

ルトで締め付けることによって、膜の片面のみが以下の反応に供する様にした。すなわち、このステンレスの枠に挟みこんだ膜2枚を2Lのセバラブルフラスコに入れ、n-ブチルアルコールに充分浸漬し、フラスコ底不に取り付けたガラス製の多孔板より毎分600ccの空気を導入し、110℃で3時間膜の片面の酸化反応を行なった。この方法により、膜の片面のイオン交換基をカルボン酸型にした。この膜を10%NaOH水溶液で90℃、18時間処理した後、カルボン酸が存在する側を陰極室に向けて、実施例1と同様にして電解した。この結果、槽電圧3.61V、電流効率95%、NaOH中の食塩濃度60ppmであった。電解中にポリテトラフルオロエチレン製多孔膜と平織布が剝離することはなかった。この膜の破裂強度は11kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 実施例5

$\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}$   
 $\text{}_3\text{4重塩部、CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}$   
 $= \text{CF}_2\text{6重塩部、および} (\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})$

$\text{}_2\text{0.3重塩部からなるモノマー混合液を、テトラフルオロエチレンとアルキルビニルエーテルの共重合体からなるモノフィラメントの編物(厚さ200μ)の両側にポリテトラフルオロエチレン製の平均孔径1μ、膜厚50μの多孔膜を重ね合せた後、上記モノマー混合液中に浸漬した後、その両側をポリテトラフルオロエチレン製のフィルムで挟み、さらにガラス板に挟んで窒素中で25℃、3日間重合した。得られた重合物を、20%NaOHからなる加水分解溶液で90℃、16時間処理することによって、カルボン酸ナトリウム型の陽イオン交換膜を得た。この膜を実施例1と同様にして電解した。この結果、槽電圧3.53V、電流効率95%、NaOH中の食塩濃度60ppmであった。なおこの膜の破裂強度は13kg/cm<sup>2</sup>であった。$

特許出願人

徳山曹達株式会社